

## Preliminary communication

---

### STABILE PALLADIUM(II)-STANNYLKOMPLEXE: ALKINYL—HALOGEN AUSTAUSCH ZWISCHEN ALKINYLSTANNANEN UND 1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHANPALLADIUM(II)CHLORID

CARIN STADER und BERND WRACKMEYER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1,  
D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juli 1985)

#### Summary

The reaction of  $(dppe)PdCl_2$  with bis(alkynyl)stannanes yields diynes and the stable palladium(II)-stannyl complexes,  $dppePd(Cl)SnMe_2Cl$  and  $dppePd-(C\equiv CR)SnMe_2Cl$ , ( $R = H, Me, t-Bu$ ). The novel compounds are characterized by NMR spectroscopy.

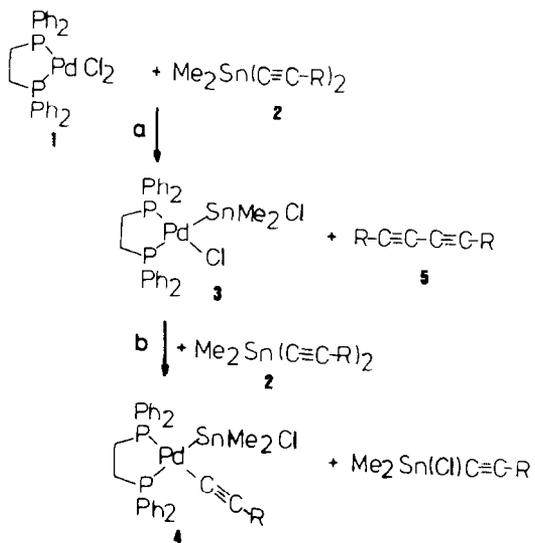
---

Die Synthese von Bis(diphenylphosphino)ethanpalladium(II),  $(dppe)Pd^{II}$ -Acetylid, aus  $(dppe)PdCl_2$  (1) und Lithium oder Natrium-Acetylid in flüssigem Ammoniak [1] führt zu Produkten, die bisher kaum charakterisiert sind, und die als instabil in Lösung beschrieben werden. In Anlehnung an unsere ergiebige Synthese von  $(dppe)Pt$ -Acetylid aus  $dppePtCl_2$  und Bis-(alkynyl)stannanen [2], haben wir jetzt versucht, diese Reaktion auf das Palladium zu übertragen.

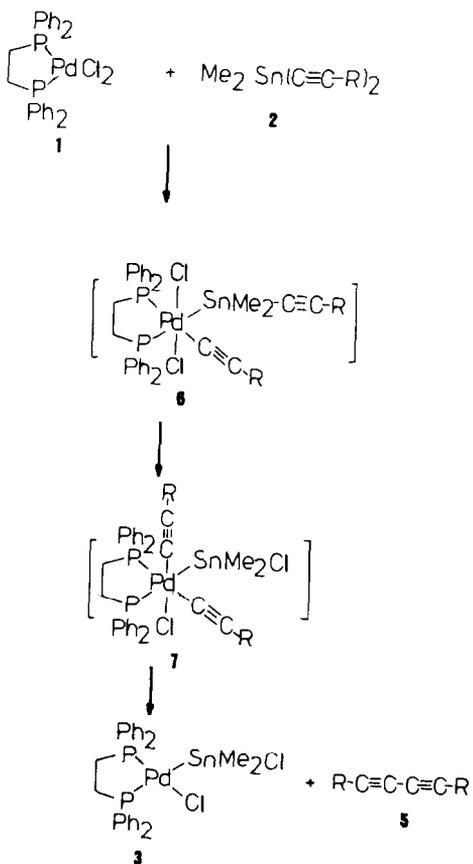
Wir fanden nun überraschend, dass sich stabile Palladium(II)-stannylkomplexe (3,4) bilden, bei gleichzeitiger Pd-induzierter C—C-Verknüpfung von zwei Alkynylresten [3] zu Diinen (Schema 1a,b). Die Darstellung von 3 und 4 gelingt in hoher Ausbeute (>90%) in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe (Schema 1a) Diine (5) entstehen. Die Untersuchung der Reaktionslösung ( $^{31}P$ -,  $^{119}Sn$ -NMR) zeigt nahezu vollständigen Umsatz zu 3 an. Beim Versuch, 3 zu isolieren, erhielten wir bisher immer ein Gemisch mit geringen Anteilen von  $(dppe)PdCl_2$ . Bei der weiteren Umsetzung von 3 mit 2 (Schema 1b) entstehen keine merklichen Mengen Diin, und es bilden sich die Komplexe 4, welche als reine gelbliche Feststoffe isoliert werden. Insgesamt sind mindestens zwei Äquivalente 2 für die Umwandlung von 1 in 4 erforderlich.

Als beste Erklärung für die beobachteten Produkte 3,4,5 und den stufenweisen Reaktionsverlauf (Schema 1) bietet sich eine Folge von oxidativer

C12

(R = H(a), Me(b), Bu<sup>t</sup>(c))

SCHEMA 1



SCHEMA 2

Addition und reduktiver Eliminierung an [4]. Wir schlagen eine Zwischenstufe 6 vor (Schema 2) (die Cl-Liganden können auch in *cis*-Stellung stehen), die aus 1 und 2 entstehen kann. Die reduktive Eliminierung aus 6 führt entweder zu 1 und 2 zurück, oder zu  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CR}$  und  $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})$ . Für letzteren Komplex haben wir jedoch in zahlreichen Versuchen zu keinem Zeitpunkt Hinweise gefunden, obwohl die  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte (vgl. [1]) charakteristisch sein sollten. Somit ist anzunehmen, dass ein rascher Alkynyl/Halogen-Austausch von 6 zu 7 stattfindet, gefolgt von selektiv bevorzugter Eliminierung des Diins 5 unter Bildung des stabilen Komplexes 3. Die folgenden Befunde stützen diesen mechanistischen Vorschlag:

(i) Die Reaktion nach Sch. 1 ergibt auch in Gegenwart von Hydrochinon als Radikalfänger unter gleichen Bedingungen die Produkte 3, 4, 5, so dass wir einen Radikalmechanismus ausschliessen; (ii) da Komplexe analog zu 3 und 4, und die Diine 5 auch aus 1 und  $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$  zu erhalten sind [5], ist eine direkte Eliminierung von Diin aus 2 in Gegenwart von 1 oder aus 6 unwahrscheinlich; (iii) obwohl die Komplexe 3 und 4 auch durch oxidative Addition von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ , bzw.  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CMe}$  an einen intermediär gebildeten  $(\text{dppe})\text{Pd}^0$ -Komplex entstehen könnten, spricht die saubere stufenweise Bildung von 3 und 4 in Abhängigkeit des Verhältnisses 1/2 für die in Schema 2 entwickelten Vorstellungen. Ausserdem sollte ein  $(\text{dppe})\text{Pd}^0$ -Komplex auch mit den Diinen 5 reagieren, was eine merklich geringere Ausbeute an 3 und 4 bedingen würde. Auch in den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren traten keine  $^{31}\text{P}$ -Signale auf, die man möglichen  $(\text{dppe})\text{Pd}^0$ -Diin-Komplexen zuordnen könnte. Sichere Hinweise auf den Mechanismus (oxidative Addition oder  $\text{S}_{\text{E}}2$  (cyclisch) [6]) der Bildung von 4 aus 3 und 2 sind noch nicht verfügbar.

Die Komplexe 3, 4 sind gelbe Festkörper, kurzzeitig stabil an der Luft, die sich mit dunkler Farbe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF lösen. Dort tritt nach ca. 24 h langsam Zersetzung ein, während in  $\text{CHCl}_3$  vollständige Zersetzung innerhalb weniger Stunden erfolgt. Die Struktur von 3 und 4 folgt zwingend aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektren (vgl. Tab. 1). Besonders indikativ sind die Kopplungskonstanten  $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})_{\text{cis,trans}}$  [7,8] in 3 und 4, sowie  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{cis,trans}}$  in 4.

Die Reaktion nach Schema 1 eröffnet einen neuen Weg zum Aufbau von Pd-Zinn Bindungen, der sich möglicherweise auch für andere Pd-Metall-Bindungen (z.B. Pb, Hg) anbietet. Attraktiv wird auch die Chemie der Verbindungen 3 und 4 sein, die zahlreiche reaktive Zentren besitzen. Bemerkenswert ist schliesslich der Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen des  $(\text{dppe})\text{PtCl}_2$  [2]. Diese verlaufen vermutlich nach dem gleichen Mechanismus bis zur Zwischenstufe analog zu 7. Dann wird jedoch selektiv die reduktive Eliminierung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  gegenüber der Eliminierung von Diin bevorzugt.

### Experimenteller Teil

NMR Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 Spektrometer registriert (vgl. Tab. 1). Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen 1 (aus dem Bis(benzonitril) $\text{PdCl}_2$  und dppe) [9,10] und 2a [11], b,c [12] erhielten wir nach modifizierten Literaturvorschriften.

TABELLE 1

NMR DATEN *a, b, c* ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) DER PALLADIUM(II)-STANNYL KOMPLEXE 3, 4

	(dppe)Pd(SnMe <sub>2</sub> Cl)Cl (3)	(dppe)Pd(SnMe <sub>2</sub> Cl)C≡CH (4a)	(dppe)Pd(SnMe <sub>2</sub> Cl)C≡CMe (4b)	(dppe)Pd(SnMe <sub>2</sub> Cl)C≡C-t-Bu (4c)
$\delta(^1\text{H})$ ( $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ [ $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ])	0.84 <i>d</i> (SnCH <sub>3</sub> ) (47.0)	0.67 <i>d</i> (SnCH <sub>3</sub> ); 1.99 (CH) (47.6)	0.67 <i>d</i> (SnCH <sub>3</sub> ); 1.99 (CH <sub>3</sub> ) (47.6)	0.73 <i>d</i> (SnCH <sub>3</sub> ); 1.24 (t-Bu) (47.6)
$\delta(^{13}\text{C})$ ( $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ [ $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ])	+3.8 (SnCH <sub>3</sub> ) (280.0)	+5.2 (SnCH <sub>3</sub> ); 98.2 (PdC); (280.0)	+4.9 (SnCH <sub>3</sub> ); 6.5 (CH <sub>3</sub> ); (280.0)	1.5 <i>trans</i> <sup>e</sup> , (280.0)
	[1.9, 15.5]	[126.4, 11.5]	[1.0, 12.2]	3.7 <i>cis</i> <sup>e</sup>
$\delta(^{31}\text{P})$ ( $J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ [ $J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ ])	59.8 36.7 (197.1) (2445.1)	[1.0, 12.5] 111.9 <i>f</i> (CH) (197.1) (2287.7)	87.7 (PdC); 122.9 (COH <sub>3</sub> ) (197.1) (2445.1)	53.1 <i>g</i> 35.1 <i>g</i> (197.1) (2400.0)
	[36.0] [36.0]	[27.9] [27.9]	[127.0, 10.0] [26.6, 4.4]	[25.6] [25.6]
$\delta(^{119}\text{Sn})$	171.3	163.1	134.6	122.1 <i>g</i>

<sup>a</sup>Chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{31}\text{P})$  und  $\delta(^{119}\text{Sn})$  gegen internes (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $^{13}\text{C}$  53.8), externe 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, und externes (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn; Kopplungen aus  $^1\text{H}$ -NMR  $\pm 0.2$  Hz, aus  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\pm 0.7$  Hz. <sup>b</sup> Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 5 mm ( $^1\text{H}$ ), bzw. 10 mm Röhren bei 27–28°C durchgeführt. <sup>c</sup> Der dppe-Ligand gibt im  $^1\text{H}$ -NMR Multiplets im Phenyl-Bereich und zwei Multiplets bei 2.3 und 2.4 ppm für die CH<sub>2</sub>-Protonen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sind die Resonanzen für die CH<sub>2</sub>-Gruppen getrennt: 34.5, 23.4 (3), 31.7, 25.5 (4a), 31.2, 25.6 (4b), *d* Breit, schärf auf bei  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung. <sup>e</sup> Zuordnung durch selektive  $^1\text{H}$  ( $^{31}\text{P}$ )-Doppelresonanzexperimente. <sup>f</sup>  $J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  228.0  $\pm$  0.7 Hz. <sup>g</sup> in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ .

*Bis(diphenylphosphino)ethan-palladium(chlorodimethylstannyl)chlorid (3)*. Zur Lösung von 0.288 g (0.5 mmol) **1** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.1113 g (0.5 mmol) **2** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Verlauf von 3 h zugetropft. Die entstandene dunkelbraune, klare Lösung wird, auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, in 200 ml Hexan (−20°C) gegossen. Nach Filtration, Waschen mit Hexan und Trocknen i.Vak. erhält man 0.3 g eines gelbbraunen Pulvers. Nach Auflösen dieser Substanz in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt das <sup>31</sup>P-NMR Spektrum, dass eine Mischung von **3** mit wenig **1** (in verschiedenen Ansätzen ca. 5–15%) vorliegt.

*Bis(diphenylphosphino)ethan-palladium(chlorodimethylstannyl)-1-propinid (4b)*. Eine Lösung von 0.25 g **2b** (1.1 mmol) in 30 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 0.288 g (0.5 mmol) **1** als Pulver versetzt. Nach ca. 2 h Rühren (bei **4c** ca. 12 h) entsteht eine klare, dunkelbraune Lösung, die nach Einengen auf die Hälfte ihres Volumens in 250 ml Hexan (−20°C) gegossen wird. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit kaltem Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet: 0.32 g **4b** (88%); (gef.: C, 50.7; H, 4.9; Cl, 4.5; C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>P<sub>2</sub>PdSnCl ber.: C, 51.1; H, 4.6; Cl, 4.9%). Die Komplexe **4a,b,c** zersetzen sich >195°C ohne zu schmelzen.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

## Literatur

- 1 R. Nast, H.P. Müller und V. Pank, Chem. Ber., 111 (1978) 1627.
- 2 A. Sebald und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1156.
- 3 R. Rossi, A. Carpita und C. Bigelli, Tetrahedron Lett., (1985) 523, und dort zitierte Literatur.
- 4 J.K. Jawad, R.J. Puddephatt und M.A. Staltier, Inorg. Chem., 21 (1982) 332 und dort zitierte Literatur.
- 5 Der Komplex (dppe)Pd(SnMe<sub>3</sub>)Br ist in Lösung bereits sehr labil und kann nur kurzzeitig mit <sup>31</sup>P-NMR nachgewiesen werden, wogegen der zu **4** analoge Komplex (dppe)Pd(SnMe<sub>3</sub>)C≡CR in Lösung über 12 h stabil ist, bisher jedoch noch nicht in Substanz rein erhalten werden konnte.
- 6 R.J. Cross und J. Gemmill, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 205.
- 7 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, <sup>31</sup>P- and <sup>13</sup>C-NMR of Transition-Metal Phosphine Complexes, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), NMR — Basic Principles and Progress, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1979.
- 8 B. Wrackmeyer, in G.A. Webb (Hrsg.), Annual Reports NMR Spectroscopy, Vol. 16, Academic Press, New York, 1985, S. 73–185.
- 9 F.R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers, London, 1973, S. 462.
- 10 C.A. McAuliffe and W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Elsevier, Amsterdam, 1979, S. 291–296, und dort zitierte Literatur.
- 11 (a) L. Killian und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 132 (1977) 213; (b) B. Wrackmeyer, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), Organometallic Syntheses, Vol. 3, Elsevier Amsterdam-New York, 1985, im Druck.
- 12 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, Chem. Rev., 67 (1967) 73.